



矿石分析丛书



锰矿石分析

KUANG SHI FEN XI



地质出版社



锰 矿 石 分 析

中国有色金属工业总公司 矿产地质研究院 编著
地质矿产部广西地质矿产测试研究中心

地 质 出 版 社

锰矿石分析

中国有色金属工业总公司矿产地质研究院 编著
地质矿产部广西地质矿产测试研究中心

责任编辑：关英

地质出版社出版

(北京和平里)

地质出版社印刷厂印刷

(北京海淀区学院路29号)

新华书店总店科技发行所经销

开本：850×1168/32 印张：6.75 字数：173000

1991年4月北京第一版·1991年4月北京第一次印刷

印数：1—1200册 国内定价：5.40元

ISBN 7-116-00802-0/P·685

序 言

锰是冶金工业和化学工业不可缺少的原料。常见的锰矿石是无水和含水的氧化锰以及碳酸锰，它们是锰的主要工业矿物。

我国锰矿资源丰富，几乎遍及全国。

早在1978年，我们曾受冶金工业部委托，与广西冶金研究所等三十余个科研、厂矿实验室通力合作负责起草制定我国锰矿石分析标准方法。历时两年，完成了《锰矿石化学分析方法》国家标准（GB1505-1522-79）（技术标准出版社，1980）这一任务。

通过长期实践和制定国家标准工作的一些体会，我们深感国内尚无有关锰矿分析专著，很不方便。编写本书，旨在总结三十余年锰矿分析经验，提供较为全面系统的分析方法，既有一般分析手段又有现代仪器分析手段，以期适合于各种不同的分析要求和条件不同的实验室使用。

本书由中国有色金属工业总公司矿产地质研究院和地矿部广西地质矿产测试研究中心共同合作编写。参加编写的有下列同志：吴精如、舒柏崇、卢运钊、张吉念、胡宗敬、郑日云、钟国勋、晏静华、唐亲之、刘运煌。翁吉生同志主持全书编审工作。初稿写成之后承黑龙江省地质矿产局测试中心杨恺忠同志审阅，并提出了宝贵意见，在此谨志谢忱。

限于编者水平，谬误之处一定不少，热忱欢迎读者批评指正。

编者

目 录

第一章 概 论	1
1.1 锰矿石类型	1
1.2 常见锰矿床中伴生元素	1
1.3 锰矿石的工业要求	3
第二章 分析样品的称量与分解	6
2.1 锰矿石样品的烘干与称量.....	6
2.2 样品的分解	8
第三章 锰的测定	13
3.1 概述	13
3.1.1 锰的一般化学性质	13
3.1.2 锰的价态变化	13
3.1.3 七价锰的化合物	17
3.1.4 四价锰的化合物	19
3.1.5 二价锰的化合物	20
3.1.6 三价锰和六价锰的化合物	20
3.2 分析方法	22
3.2.1 电位滴定法	23
3.2.2 硝酸铵-硫酸亚铁铵容量法	26
3.2.3 高氯酸-硫酸亚铁铵容量法	31
3.2.4 过硫酸铵-硫酸亚铁铵容量法	32
3.2.5 过硫酸铵-亚砷酸钠、亚硝酸钠容量法	36
3.2.6 高锰酸钾容量法	38
3.2.7 草酸钠容量法	40
3.2.8 铈酸钠容量法	41
3.2.9 过氧化氢-高锰酸钾容量法	45
3.2.10 EDTA容量法	46

3.2.11 过碘酸钾分光光度法	48
3.2.12 过硫酸铵分光光度法	50
3.2.13 原子吸收分光光度法	51
3.2.14 化探分析方法	52
第四章 锰矿石分析	54
4.1 湿存水	54
4.2 全铁	55
4.2.1 概述	55
4.2.2 重铬酸钾容量法	58
4.2.3 EDTA 容量法	65
4.2.4 磺基水杨酸分光光度法	66
4.2.5 邻菲罗啉分光光度法	68
4.2.6 原子吸收分光光度法	71
4.3 三氧化二铝	73
4.3.1 概述	73
4.3.2 氟盐取代-EDTA容量法	75
4.4 二氧化硅	80
4.4.1 概述	80
4.4.2 高氯酸脱水重量法	81
4.4.3 氟硅酸钾容量法	83
4.5 二氧化钛	88
4.5.1 二安替比林甲烷分光光度法	88
4.5.2 过氧化氢分光光度法	89
4.5.3 试钛灵分光光度法	91
4.6 氧化钙和氧化镁	92
4.6.1 概述	92
4.6.2 经分离用EDTA滴定钙	98
4.6.3 经分离用CYDTA滴定镁	100
4.6.4 分离锰后直接用EGTA滴定钙	102
4.6.5 分离锰后直接用EDTA 滴定钙镁含量	105
4.6.6 原子吸收分光光度法测定钙	106
4.6.7 原子吸收分光光度法测定镁	109

4.7 硫	112
4.7.1 硫酸钡重量法	112
4.7.2 燃烧碘量法	116
4.7.3 高频感应燃烧中和法	122
4.8 磷	125
4.8.1 磷钼蓝分光光度法	126
4.8.2 磷钒钼黄分光光度法	130
4.8.3 磷酸喹啉容量法	133
4.8.4 磷钼酸铵容量法	136
4.9 砷	138
4.9.1 Ag-DDTC分光光度法	139
4.9.2 苯萃取一砷钼蓝分光光度法	143
4.9.3 砷化氢一钼蓝分光光度法	145
4.9.4 氢化物分离砷锑钼蓝孔雀绿分光光度法	147
4.9.5 重铬酸钾容量法	149
4.10 钴、镍	151
钴	151
4.10.1 5-Cl-PADAB分光光度法	153
4.10.2 亚硝基 R 盐分光光度法	157
4.10.3 原子吸收分光光度法	159
4.10.4 极谱分析法	162
4.10.5 钴、镍、铜联侧的极谱法	163
镍	166
4.10.6 极谱分析	167
4.10.7 原子吸收分光光度法	171
4.11 铜、铅、锌	174
铜	174
4.11.1 极谱分析法	174
4.11.2 原子吸收分光光度法	178
铅	181
4.11.3 极谱分析法	181
4.11.4 原子吸收分光光度法	183

锌	184
4.11.5 原子吸收分光光度法	184
4.12 氧化钾和氧化钠	186
火焰分光光度法	186
4.13 灼烧失量	188
第五章 锰矿石物相分析	192
5.1 一般锰矿石的物相分析	192
5.1.1 菱锰矿	193
5.1.2 水锰矿和褐锰矿	193
5.1.3 软锰矿	194
5.1.4 硅酸锰	195
5.2 含硫锰矿的锰矿石物相分析	195
5.2.1 硫锰矿	195
5.2.2 锰方解石	196
5.2.3 菱锰矿	196
5.2.4 高价锰矿物	197
5.2.5 硅酸锰	197
5.3 锰矿石中有效氧的测定	197
5.3.1 硫酸亚铁(室温浸取)容量法	198
5.3.2 草酸钠容量法	200
5.4 氧化锰的测定	202
附录	203
主要参考文献	206

第一章 概 论

我国锰矿资源十分丰富。

锰矿在国民经济中具有重要价值，广泛地应用于冶金、化工、轻工业和国防工业等部门，尤其在冶金工业中用量最大。在炼钢中加入少量的锰就能增加钢的硬度、延展性、韧性和抗腐蚀能力。锰矿同时也是炼钢工业中不可缺少的脱氧剂、脱硫剂。锰与铜、镍、钴等金属制成的合金又是飞机、船舶、机械部件和电气设备的材料。

在自然界中，锰占地壳质量的0.1%。锰是灰白色的金属，硬而脆，熔点1244℃，沸点2097℃，比重7.3。锰在自然界中均呈化合物存在，其中可供工业利用的锰矿物大部分是锰的氧化物和碳酸盐矿物。

1.1 锰矿石类型

目前已知的含锰矿物有150多种。锰矿石，按其自然类型划分，主要有氢氧化锰-氧化锰矿石，氧化锰矿石，碳酸锰矿石，氧化锰-碳酸锰矿石；次要的有硫化锰-氧化锰矿石，硫化锰-碳酸锰矿石，硼酸锰-碳酸锰矿石，硅酸锰-碳酸锰矿石等。

1.2 常见锰矿床中伴生元素

在沉积锰矿床中，有综合利用价值的伴生元素，已发现有Co、Ni、Cu等金属。某地锰矿光谱分析结果表明，含量为0.01~0.1%的元素有V、Ti、Cu、Cr；含量为0.001~0.01%的元素有Mo、Sn、Ba、Pb、Co、Ni等。

表 1-1 含锰矿物分类表

类	矿物名称	化 学 分 子 式
氢 氧 化 物 — 氧 化 物 类	硬锰矿	$A_3B_5O_{16}(O, OH)_8$ $A = Ba, \text{少量} Al, Ca, Si, B = Mn^{4+}, \text{少量} Mn^{2+}, Fe$
	隐钾锰矿	$K \leq 2 - Mn_8O_{16}$
	钡硬锰矿	$Ba \leq 2 - Mn_8O_{16}$
	钙硬锰矿	$(Ca, Mn^{2+})Mn_4^{4+}O_7 \cdot 3H_2O$
	铅硬锰矿	$Pb \leq 2 - Mn_8O_{16}$
	锂硬锰矿	$(Al, Li)MnO_2(OH)_2$
	复水锰矿	$MnO_2 \cdot nH_2O$
	软锰矿	$B - MnO_2$
	恩苏塔矿	$Mn_4^{4+} \pm_x Mn_2^{2+} O_2 - x(OH)_{2x}$ $x = 0.06 \sim 0.07 (\text{大多数})$
	斜方软锰矿	$\gamma - MnO_2$
	钡镁锰矿	$(H_2O) \leq 2(Mn) \leq 8(O_3, OH)_{16} \text{或} Mn^{2+} Mn_3^{4+} O_7 \cdot 2H_2O$
	钠水锰矿	$(Na, Ca)Mn_7O_{14} \cdot 3H_2O$
	水锰矿	$\gamma - MnO \cdot OH (\text{或} Mn_2O_3 \cdot H_2O)$
	褐锰矿	$3(Mn, Fe)_2O_3(Mn, Mg, Ca)SiO_3$
	黑锰矿	$MnO \cdot Mn_2O_3 (Mn \text{可局部为} Fe^{2+} \text{替换})$
	黑镁铁锰矿	$(Mn, Fe, Mg)O(Fe, Mn)_2O_3$
碳 酸 盐 类	水锌锰矿	$HZnMn_4^{4+} \pm_x O_4$
	黑锌锰矿	$(Zn, Mn^{2+}, Fe)Mn_3^{4+} O_7 \cdot 3H_2O$
	菱锰矿	$MnCO_3$
	钙菱锰矿	$(Mn, Ca)CO_3$
	锰方解石	$(Ca, Mn)CO_3$
	锰白云石	$Ca(Mn, Mg)(CO_3)_2$
	铁菱锰矿	$(Mn, Fe)CO_3$

续表

类	矿物名称	化学分子式
硫化物类	硫锰矿	MnS
	褐硫锰矿	MnS_2
硼酸盐类	锰方硼石	$Mn_3B_7O_{13}Cl$
硅酸盐类	蔷薇辉石	$(Mn, Ca)SiO_3$
	锰石榴石	$Mn_3Al_2(SiO_4)_3$
	锰铁叶蛇纹石	$(Mn, Fe, Mg)_4Si_3O_{10} \cdot 3H_2O$
	蜡硅锰矿	$Mn_8Si_8O_{15}(OH)_{10}$

风化矿床可由原生碳酸锰矿床经次生变化而成，最常见的可综合利用的金属主要有 Co、Ni、Cu、Li 等。有些矿床也可能有 Pb、Zn、Ag。热液成因的多金属铁锰矿床氧化带之氧化锰矿石中常含有较高的铅、锌和银。

编者在制定《锰矿石化学分析法》国家标准时采集了国内几个锰矿石生产矿区的样品，并进行了化学分析，其元素含量列于表 1-2，录供参考。

1.3 锰矿石的工业要求

在冶金工业上，锰矿石多用于成锰系铁合金和金属锰。锰系铁合金用作炼钢的脱氧剂或合金元素添加剂。金属锰用以冶炼某些特种合金钢和有色金属合金。锰矿石还可直接用作炼钢铁的配料。

在冶炼锰系铁合金时，锰矿石中 useful 元素是锰和铁。含锰量的高低是衡量锰矿石质量的主要指标。铁的含量则要求与锰量有一定的比例。

磷是锰矿石中最有害的元素。钢中含磷使其冲击韧性降低。

硫虽然也是有害元素，但冶炼时去硫效果较好，硫成二氧化

表 1-2 我国几个钨矿区矿石化学组分 (%)

组 分 样品产地 编 号	Mn	Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	S	P	CaO	MgO	MnO ₂	As	Cu	Co	Ni	Pb	Zn
广西龙-1	26.78	2.06	—	3.15	—	—	3.22	1.18	38.66	0.0067	0.0100	0.019	0.018	0.003	0.024
龙-2	—	0.79	12.80	0.46	0.73	0.056	23.44	5.53	—	0.004	0.007	0.018	0.016	0.003	0.009
大-1	18.97	—	—	8.09	—	0.255	0.050	0.134	—	0.0082	0.011	0.024	0.037	0.004	0.012
大-2	42.80	9.29	11.32	1.86	—	—	0.101	0.087	—	0.0064	0.0015	0.012	0.051	0.003	0.021
木-1	42.17	6.46	9.48	1.73	—	—	3.69	—	64.64	0.0072	0.007	0.020	0.14	0.004	0.159
木-2	—	—	—	3.31	—	0.395	0.072	0.053	41.22	—	0.036	0.067	0.014	0.006	0.042
凤-1	33.79	5.95	—	13.75	—	—	0.200	0.163	48.27	—	0.062	0.060	0.23	0.018	0.113
湖南桃-1	22.23	—	—	2.52	7.33	0.131	13.22	3.86	—	0.0114	0.007	—	0.005	0.016	0.030
桃-2	—	3.16	—	2.60	7.34	—	—	.82	—	0.0121	0.0045	—	0.007	0.016	0.033
湘-1	23.15	—	—	4.66	1.25	—	6.66	2.80	—	0.0114	0.0035	—	0.007	0.008	0.057
湘-2	49.61	3.54	—	2.61	—	0.154	0.096	0.125	74.16	—	0.0135	0.0082	0.007	0.008	0.040
云南建-1	51.20	—	1.97	1.88	0.058	—	0.062	1.23	75.65	0.012	0.0085	0.026	0.017	0.014	0.040
建-2	26.70	3.92	3.77	2.71	0.064	0.024	—	1.97	71.18	0.0123	0.0095	0.028	0.018	0.017	0.039
贵州建-1	15.57	10.03	—	10.25	3.34	—	5.03	3.60	—	0.0036	0.010	0.0093	0.018	0.004	0.006

硫挥发或以硫化钙、硫化锰形式进入炉渣。但一般入炉矿石的含硫量应 $<1\%$ 。

矿石的造渣组分中($\text{CaO} + \text{MgO} / \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$)的比值称为矿石的碱度。比值小于0.8的为酸性矿石，大于1.2的为碱性矿石。介于0.8~1.2的为自熔性矿石。冶炼锰铁时，鉴于高温下具碱性的氧化锰易与酸性的二氧化硅结合，损失于炉渣中，要求有充足的碱性氧化物(CaO , MgO)与二氧化硅反应，使氧化锰游离，有利于还原。炉渣碱度($\text{CaO} / \text{SiO}_2$)一般为1.2~1.6，二氧化硅高则增加石灰石的消耗量，从而增加焦比和渣量，降低生产率和锰的回收率。故入炉矿石中二氧化硅含量最好不大于15%，最多允许25%；相反，氧化钙含量高，可减少熔剂用量。因而自熔性矿石和碱性矿石是冶炼锰铁的理想原料。冶炼硅锰合金时，如炉渣碱度太高不利于 SiO_2 的还原，一般要求碱度为0.5~0.8。

锰矿石在化学工业上的主要用途是制造二氧化锰、硫酸锰、高锰酸钾等。二氧化锰是制造干电池的原料。铁、镍、铜、钴、铅等，性质与锌近似，易于腐蚀锌极和自动放电，降低放电时间。对其含量，特别是溶于20%的氯化铵溶液中的数量，有严格的限制。

第二章 分析样品的称量与分解

2.1 锰矿石样品的烘干与称量

锰矿石具有很强的吸湿性，有些锰矿石，如软锰矿含有较高的吸附水。经过 $105\sim 110^{\circ}\text{C}$ 烘过的样品其吸水性则变得更强，如按常规称样方法，在天平上完全可以看到增重的变化，无法读数。但对烘样温度的要求则又各家所说不一。有人曾作过下述实验，即将七个待分析的锰矿石样品从室温逐步升高温度到 120°C ，观察并记录样品的失重情况。试验表明，样品的失重随温度的升高而增加（图2-1）。 70°C 以前失重较明显， 70°C 以后温度每升高 10°C ，样品失重约为 $0.2\sim 0.3\%$ 。烘干温度直至 120°C ，绘出的失重曲线仍未出现平台区。若将 120°C 烘干过的样品置于干燥

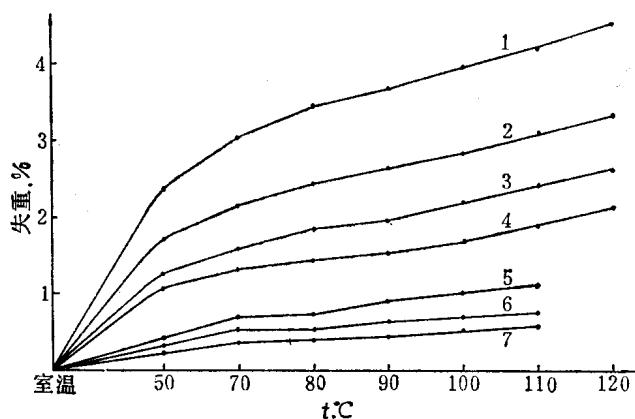


图 2-1 锰矿石样品失重与烘样温度的依赖关系

1—大新夹层锰矿①；2—大新夹层锰矿②；3—八一氧化锰矿；4—建水氧化锰矿；5—鞍山锰矿标样；6—重钢锰矿标样；7—湘潭氧化锰矿

器中（把称量瓶盖盖子留一缝隙），3小时后发现样品开始增重，放置16~36小时，样品重恢复到70~80℃水平，并保持不变；如把样品暴露在空气中则迅速增重。

曾用不同称样方式分析锰矿石中锰的含量，其分析结果如表2-1。

表 2-1 不同称样方式测定锰的结果（%）

样品号	称样方式	电 位 滴 定 法			硝酸铵容量法	
		直接称量*	扣吸附水**	间接称量***	直接称量*	扣吸附水**
1		26.40	26.78	26.73	26.44	26.78
2		22.06	22.23	—	22.15	22.50
3		41.88	42.17	42.35	41.99	42.21
4		18.62	18.97	19.12	18.69	19.10
5		22.93	23.15	—	23.09	23.33
6		50.69	51.20	51.47	50.85	51.16
7		33.29	33.74	33.79	33.45	33.92
8		15.42	15.57	15.57	15.34	15.56

* 指称取事先在105~110℃烘干过的样品。

** 指直接称取风干样进行分析，同时另称一份试样测定湿存水量进行校正。

*** 指将试样连同称量瓶在105~110℃烘干2小时，冷却后在天平上称量，用差减法求得称样的准确量。

表2-1表明，按实验室通常直接称取试样的方法，由于样品在称样过程中吸水增重导致分析结果偏低；称取风干试样，扣除湿存水的方法以及间接法，所得的结果应该认为是较准确可靠的。

因此，编者认为，正确地称样方式可任选下列一种方法。

1) 分析时直接称取在空气中自然风干的样品两份，一份用于元素分析，另一份同时测定湿存水的百分含量(A)。最后计算被测元素的分析结果时，应将该风干样品得出的百分含量乘以换算系数 $\left(\frac{100}{100-A}\right)$ ，即为完全干燥试样中该分析无素的百分含量。

2) 间接称样法 将所需称取量的样品置于称量瓶中，在105~110℃烘干2小时，在干燥器中冷却至室温，先在分析天平上称出称量瓶与试样总重量，然后把试样全部倒入分解试样的器

皿中，再称出空称量瓶的重量，用差减法求出样品的准确重量。值得指出的是，此时所烘样品应全部倒入分解样品的器皿中，因此分析工作者事先应估计好试样重量。如果烘干试样较多，仅倒出部分样品分析，则留在称量瓶中的样品由于吸水增重，仍使分析结果偏高。

编者曾组织甲、乙、丙三个实验室对同一批试样进行锰的测定。

甲实验室用例行称样方法称样，所得结果全部系统偏低；

乙实验室虽用差减法称样，但称量瓶中装入的10克样品，只取出约0.5克测定，用差减法计标“准确”重量，但所得分析结果偏高；

丙实验室按上述的间接称样法称样，得到的结果在甲、乙实验室之间。

后来把三个实验的工作人员集中在一个实验室中进行试验，按同一方法称样，无论是不同人用相同的测定方法，或同一人用不同的测定方法测定，所得锰结果几乎一致，但按甲实验室称样方式，其结果仍偏低，用乙实验室的称样方法，结果仍然偏高，二者分析结果超出了允许误差。唯有丙实验室称样方法才能得到准确可靠的分析结果。

应该指出，目前各国锰矿石的标准分析方法均规定称取在空气中风干的试样进行锰的测定，并同时测定该样品中吸湿水，以校正分析结果。

但在日常大批量生产中，特别是对锰矿石中微量元素的分析一般很少考虑因湿存水所产生的偏差。但对主元素的分析及采用国家标准方法时，应严格遵照规定进行称量。

2.2 样品的分解

按分解样品所用试剂和手段，分解方法可概括地分为“湿法”和“干法”两种。“湿法”是用酸、碱或盐的溶液分解样品。

“干法”则用固体的碱或盐熔融或烧结来分解样品。不管用什么方法进行分解，都要求既不应使待测组分损失，也不应由所用的试剂或器皿而引入待测组分或干扰测定的成分。必要时，还要求使被测元素保持某种状态（如锰矿石的化学物相分析）。“湿法”分解，对较为复杂的样品往往会溶解不完全，留有不溶残渣，但只要确信不溶残渣中不含或几乎不含被测组分，一般不必另作处理。若采用国家标准方法时，通常均要求试样全部分解，此时可能要用“湿法”和“干法”相结合分解样品。选择试样分解方法，除保证被测组分能全部转入试液外，还应考虑对下一步所采用的分析技术有否影响的问题。例如应用极谱分析法或原子吸收分析法时，应尽量避免使用“干法”，尽管样品可以全部分解，但由于使用熔剂所引入大量的盐类给以后测定造成麻烦。

2.2.1 “湿法”分解法

大多数锰矿石易被酸分解。使用酸分解，操作简捷，引入外来离子较少，也易除去，对容器腐蚀小，适用于大批量操作。锰矿石中锰、铁、钙、镁、铝、钛、磷、铜、铅、锌、钴、镍等元素的分析，多采用酸分解法。除非十分必要，才辅予以“干法”相结合的手段。

酸分解法最常用的试剂是盐酸或盐酸-硝酸。如果试样不求分析二氧化硅时，可用氢氟酸和硫酸以及过氧化氢分解。要求测定锰时，则可用磷酸，磷酸-过氧化氢或磷酸-硝酸作溶剂。

含有软锰矿、黑锰矿和水锰矿等氧化性锰矿石与盐酸作用时缓慢地放出氯，加入过氧化氢可加速分解。氯和过氧化氢均可借助加热煮沸或蒸干溶液的办法除去，不妨碍以后的测定。过氧化氢和各种酸的混合物常作为强氧化剂使用，而在溶解软锰矿时，过氧化氢则作为还原剂使用，使不稳定的亚锰酸盐被还原至低价。若借助盐酸分解测定释出的二氧化碳时，则应注意加入合适的还原剂，以避免析出的氯气干扰二氧化碳的测定。

用氢溴酸分解锰的氧化物时析出溴，它将痕量的铊（I）氧化为铊（III）。